

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-88044

⑤ Int. Cl.⁴C 08 J 7/12
B 01 L 3/02
G 01 N 33/48

識別記号

庁内整理番号

7446-4F
7624-4G
Z-8305-2G

④ 公開 昭和60年(1985)5月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 プラスチック製毛細管の親水化処理方法

⑰ 特 願 昭58-196106

⑱ 出 願 昭58(1983)10月21日

⑲ 発 明 者 村 重 義 雄 大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 発 明 者 中 嶋 敦 大竹市御幸町20-1 三菱レイヨン株式会社内

⑲ 出 願 人 三菱レイヨン株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番19号

⑲ 代 理 人 弁理士 小林 正雄

明 細 書

発明の名称

プラスチック製毛細管の親水化処理方法

特許請求の範囲

- 疎水性ポリマーからなる毛細管を弗素ガス、亜硫酸ガス及び不活性ガスの混合気体を用いて処理することを特徴とする、プラスチック製毛細管の親水化処理方法。
- ポリマーがポリ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリカーボネート又はポリエステルであることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- 混合気体中の弗素ガス濃度が0.1～5容量%であることを特徴とする、特許請求の範囲第1項に記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は、疎水性ポリマーからなるプラスチック製毛細管の新規な親水化処理方法に関する。

従来医療検査用毛細管としては無機ガラス製のものが用いられているが、この種の毛細管は破損しやすく、使用済品の焼却処分ができない等の実用上の欠点を有し、病院等における検査技師らへ病原菌が二次感染する原因ともなり、大きな問題となつてゐる。このためプラスチック製毛細管の使用が要望される。ポリ(メタ)アクリル酸エステル、ポリカーボネート等の透明性にすぐれた疎水性ポリマーを熔融賦形することによつて毛細管を製造することは公知である。しかし医療用毛細管は親水性であることが必要であり、疎水性ポリマーに界面活性剤を練り込んで熔融賦形し、あるいは毛細管表面を界面活性剤で処理することにより、とりわけ毛細管内部を親水化することが試みられている。しかしこのような方法によつたものでは永続的な親水性能は得られず、親水化された毛細管は要望されているが、実用しうるものはまだ開発されていないのが現状である。

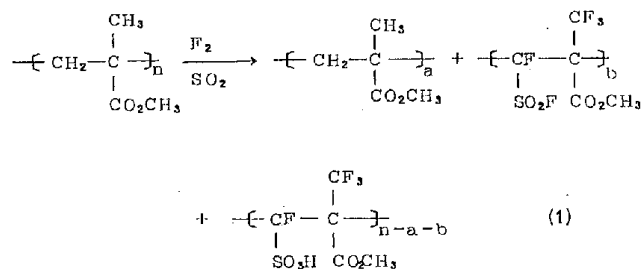
本発明者らは、疎水性ポリマーからなる毛細

管を永続的に親水化するため種々検討した結果、特定の方法でポリマーに親水基を導入することにより目的を達成しうることを見出した。

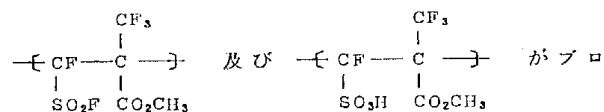
本発明は、疎水性ポリマーからなる毛細管を弗素ガス、亜硫酸ガス及び不活性ガスの混合気体を用いて処理することを特徴とする、プラスチック毛細管の親水化処理方法である。

本発明の処理に供される毛細管は、一般に0.5～2.0 mmの内径及び0.7～2.2 mmの外径を有するものが望ましい。また表面は平滑であることが望ましい。毛細管は好ましくは透明性にすぐれた熱可塑性樹脂から製造され、この種の樹脂として(メタ)アクリル酸エステル共重合体、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレン等が適している。本発明によりこのような毛細管を弗素及び亜硫酸ガスを含む不活性ガスを用いて処理すると、ポリマーの水素原子は一部弗素原子により置換されるとともに、ポリマーにスルホフルオライド基(—SO₂F)及びスルホン酸基(—SO₃H)が導入される。例えば

ポリメタクリル酸メチル(PMMA)を用いる場合の反応は、次式により示すことができる。



なおこの反応式(1)の右辺は $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \\ | \\ \text{CO}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 、



ク的にポリマー鎖に入っているという意味ではなく、化学量論的に示したものである。ポリメチルメタクリレートでは反応は式(1)に従つて

進行するが、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスチレンの場合は一般に分子鎖末端に、あるいは主鎖が切断されて基—SO₂F及び—SO₃Hが導入される。

親水化のためには基—SO₂F及び—SO₃Hをポリマー中に適当量結合させることが必要で、その結合量は一般に2モル%以上、好ましくは4モル%以上、特に5モル%以上である。基—SO₂F及び—SO₃Hの結合量は接触混合ガス中のF₂及びSO₂の濃度、ガス流量、反応時間、反応温度等に複雑に依存し、これらを変化することによりコントロールできる。これらの条件を種々検討した結果、混合ガス中のF₂対SO₂対不活性ガスの容積比を0.1～10/10～50/40～89.9に保つことによつて親水化に有効な基—SO₂F及び—SO₃Hの導入が可能であることが知られた。弗素ガス濃度が0.1～5容積%の混合ガスが好ましい。不活性ガスとしては、窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン等の希ガス元素又はその混合物を用いることができる。接触反応

時間は反応温度に依存するが、親水化に充分な基—SO₂F及び—SO₃Hが結合するように選択可能であり、一般に30秒以上、好ましくは60秒以上である。反応温度は室温付近が好ましい。結合した基—SO₂F及び—SO₃Hはフーリエ変換赤外吸収スペクトルにより確認することができ、その定量は酸—アルカリ滴定によりその定量を行うことができる。

本発明方法を実施するためには普通の装置を使用することができ、例えばまず弗素ガス、亜硫酸ガス及び不活性ガスをガス混合器中で混合し、この混合ガスを毛細管を入れた反応器に導入することが好ましい。排出されるガスは常法により吸収処理される。

ポリマーに結合された基—SO₂Fは反応性に富み、公知の方法で容易に親水基に変換でき、親水性能をさらに高めることができる。代表的な方法は加水分解及び加アルコール分解である。混合ガス反応生成物を単に水に浸漬するだけで、基—SO₂Fは加水分解されて基—SO₃Hに変換

するので、加水分解法が好ましい。

本発明によれば、簡単な手段によつて疎水性の毛細管に永久的な親水性能を付与することができ、乾相処理のため水洗、乾燥等の煩雑な後工程の必要がなく、反応残査も残らない。従つて本発明方法により得られる親水性毛細管は医療用に、特にマイクロビベーターとして好適である。

下記実施例中の%は容量%である。

物は均質化し、亜硫酸ガス44.5%、弗素ガス0.5%及び窒素ガス55%の組成になる。

均質な混合ガスが生成したのち、バルブV-2を開いて反応器2内にこの混合ガスを導入して圧力計G-2の圧力を $1\text{ kg/cm}^2\text{ abs}$ となし、この圧力を200秒間保持する。こうしてPMMA毛細管の接触反応を室温で行つたのち、バルブV-3を開いて真空ポンプ5により、反応器2内の混合ガスを弗化水素吸収器3及び弗素吸収器4を経て排出する。バルブV-4を開いて反応器2を常圧に戻したのち、PMMA毛細管を取り出す。

反応器から取り出した毛細管は、フーリエ変換赤外吸収スペクトルにより、 $1000\sim1250\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{SO}_2\text{F}$ 及び $-\text{SO}_3\text{H}$ に基づく吸収、ならびに $3300\sim3400\text{ cm}^{-1}$ に $-\text{NH}_2$ に基づく吸収を有し、これにより極性基の導入が確認された。この毛細管を室温の水に1時間浸漬することにより、基 $-\text{SO}_2\text{F}$ を基 $-\text{SO}_3\text{H}$ に変換する。

実施例1

図面に示す装置を用いて親水化処理を行う。

ポリメチルメタクリレートから製造された毛細管(内径 0.7 mm 、外径 1.0 mm 、長さ 1 m)を 10 cm の長さに切断し、反応器2中のサンプル吊具6に取り付ける。次いでバルブV-1、V-2及びV-3を開いて真空ポンプ5によりガス混合器1及び反応器2内をほとんど完全に真空にしたのち、バルブV-2及びV-3を閉じる。続いて亜硫酸ガスボンベB-3のバルブV-Cを開いて、圧力計G-1の圧力が $0.89\text{ kg/cm}^2\text{ abs}$ になるまでガス混合器1内に亜硫酸ガスを導入したのちV-Cを閉じ、更に弗素ガスボンベ($10\%\text{ F}_2/\text{N}_2$)B-2のバルブV-Bを開いて、G-1の圧力が $0.99\text{ kg/cm}^2\text{ abs}$ になるまで窒素ガスで希釈した F_2 ガスを導入したのちV-Bを閉じ、更に窒素ガスボンベB-1のバルブV-Aを開いてG-1の圧力が $2\text{ kg/cm}^2\text{ abs}$ になるまで N_2 が2を導入したのちV-Aを閉じる。所定時間放置するとガス混合器内容

親水性の評価は垂直毛管長 H_{90} 及び傾斜毛管長 H_{45} により行われる。

H_{90} =水面に対し垂直に毛細管を接触させたときの管内水柱の高さ(mm)

H_{45} =水面に対し 45° の角度に毛細管を接触させたときの管内の水柱の高さ(mm)

親水化処理したPMMA毛細管は H_{90} が 16 mm 、 H_{45} が 36 mm であつた。未処理の毛細管は H_{90} が $9\sim10\text{ mm}$ 、 H_{45} が $18\sim20\text{ mm}$ である。

実施例2

実施例1と同様に操作し、ただし接触反応時間を80秒として反応器の真空排気-混合ガス給入の操作を3回繰り返す、合計240秒間反応させる。このPMMA毛細管の H_{90} は 18 mm 、 H_{45} は 40 mm であつた。換気操作を付加することにより親水化が促進されることが認められる。

実施例3

圧力条件を変更することにより混合ガス濃度を変え、また1回当りの接触時間を変更して、

実施例 2 と同様に親水化処理を行う。得られた結果を次表に示す。混合ガス中の弗素ガス分率及び接触反応時間に最適値が存在することが認められる。

実験番号	混合ガスの濃度(%)			接触時間 (1回当り)	換気操作 回数	毛管水柱(mm)	
	F ₂	SO ₂	N ₂			H ₉₀	H ₄₅
1	0.2	44.8	55	80秒	3	18	40
2	0.4	44.6	55	80"	3	20	42
3	0.8	44.2	55	80"	3	17	40
4	2	43	55	80"	3	16	35
5	8	37	55	80"	3	15	35
6	2	43	55	10分	3	16	34
7	8	37	55	10"	3	14	30

実施例 4

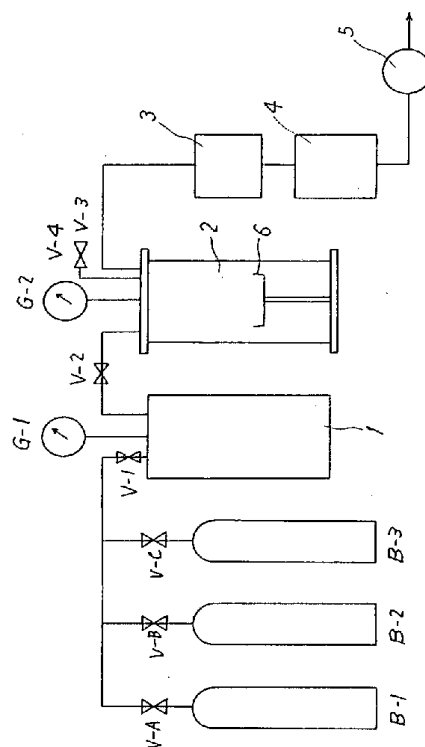
実施例 3 における実験 2 の条件で、ポリカーボネート製毛細管(内径 0.7 mm、外径 0.9 mm、長さ 70 mm)を親水化処理すると、H₉₀が 20 mm、H₄₅が 43 mm の親水性毛細管が得られる。未処理の毛細管は H₉₀が 9 ~ 10 mm、H₄₅が 18 ~ 20 mm である。

実施例 5

メチルメタクリレート(60 wt%)と n-ブチルアクリレート(40 wt%) からなる共重合体から熔融成形により内径 0.8 mm、外径 1.2 mm、長さ 1 m の毛細管を製作し、これを 10 cm の長さに切断して、実施例 1 と同様の条件で親水化処理すると、H₉₀が 19 ~ 22 mm、H₄₅が 39 ~ 45 mm の親水性毛細管が得られる。未処理の毛細管は H₉₀が 8 ~ 9 mm、H₄₅が 18 ~ 20 mm である。

図面の簡単な説明

図面は本発明方法の実施態様を示す工程図であつて、1 はガス混合器、2 は反応器、3 は弗化水素ガス吸収器、4 は弗素ガス吸収器、5 は真空ポンプ、6 はサンプル吊具である。



出願人 三菱レイヨン株式会社
代理人 弁理士 小林 正 雄

PAT-NO: JP360088044A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60088044 A
TITLE: TREATMENT TO MAKE PLASTIC
CAPILLARY TUBE HYDROPHILIC
PUBN-DATE: May 17, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
-------------	----------------

MURASHIGE, YOSHIO	
-------------------	--

NAKAJIMA, ATSUSHI	
-------------------	--

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
-------------	----------------

MITSUBISHI RAYON CO LTD	N/A
-------------------------	-----

APPL-NO: JP58196106
APPL-DATE: October 21, 1983

INT-CL (IPC): C08J007/12 , B01L003/02 ,
G01N033/48

US-CL-CURRENT: 427/255.24

ABSTRACT:

PURPOSE: To give permanent hydrophilic characteristics to a hydrophobic capillary tube by simple means, by treating a capillary tube made of a hydrophobic polymer with a mixture of fluorine gas, sulfur dioxide, and an inert gas.

CONSTITUTION: A capillary tube made of a hydrophobic polymer is treated with a mixture of fluorine gas, sulfur dioxide, and an inert gas. The capillary tube to be treated preferably has an inside diameter of 0.5~2.0mm and an outside diameter of 0.7~2.2mm in general, and also has a smooth surface. A resin to be applied is preferably poly(meth)acrylic ester, (meth)acrylic ester copolymer, polycarbonate, polyester or polystyrene. The fluorine gas content in the mixture is preferably 0.1~5vol%.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio